



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11130471 A**(43) Date of publication of application: **18 . 05 . 99**

(51) Int. Cl

**C03C 17/36**  
**B32B 9/00**  
**B32B 17/06**  
**C03C 3/085**  
**C23C 14/08**  
**H01J 9/02**  
**H01J 11/02**  
**H01J 17/04**

(21) Application number: **09292052**(22) Date of filing: **24 . 10 . 97**(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **TAKEDA SATOSHI**  
**AOMINE NOBUTAKA**  
**EBISAWA JUNICHI**

(54) **GLASS ARTICLE AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve brightness and contrast of picture element display by forming a patterned Ag layer through a layer containing ZnO on an alkali-containing glass substrate to reduce the yellowing due to a Ag colloid.

**SOLUTION:** The 10-200 nm thickness Zn-containing layer is formed by sputtering method, sol-gel method or the like on the alkali-containing glass substrate consisting

of 50-72 wt.% SiO<sub>2</sub>, 0-15 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6-24 wt.% R<sub>2</sub>O (R<sub>2</sub>O represents metal oxides of one or more kinds selected from Li, Na and K) and 6-24 wt.% R'O (metal oxides of one or more kinds selected from Mg, Ca, Sr, Ba and Zn). Next, the patterned Ag layer is formed by applying the Ag paste consisting of 70-80 wt.% Ag power and 27-18 wt.% vehicle prepared by mixing an oil and a resin so as to have a prescribed shape on the ZnO-containing layer, drying and firing at 500-600°C.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130471

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 3 C	17/36	C 0 3 C	17/36
B 3 2 B	9/00	B 3 2 B	9/00 A
	17/06		17/06
C 0 3 C	3/085	C 0 3 C	3/085
C 2 3 C	14/08	C 2 3 C	14/08 C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-292052

(22) 出願日 平成9年(1997)10月24日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 竹田 諭司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 青峰 信孝

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 海老沢 純一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ガラス物品とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Agコロイドによる黄発色を低減でき、プラズマディスプレイ用電極として有用なガラス物品とその製造方法の提供。

【解決手段】 アルカリ含有ガラス基板上に、パターンニングされたAg層が形成されてなるガラス物品において、前記ガラス基板とAg層との間に、ZnOを含有する層が形成されたガラス物品とその製造方法。

161

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ含有ガラス基板上に、パターンニングされたAg層が形成されてなるガラス物品において、前記ガラス基板とAg層との間に、ZnOを含有する層が形成されたガラス物品。

【請求項2】ガラス物品がプラズマディスプレイ用電極である請求項1記載のガラス物品。

【請求項3】ZnOを含有する層の幾何学的厚みが10～200nmである請求項1または2記載のガラス物品。

【請求項4】ZnOを含有する層は、B、Al、Si、Ga、Sn、Ti、Cr、InおよびHfからなる群から選ばれる1種類の金属を含有する層である請求項1、2または3記載のガラス物品。

【請求項5】アルカリ含有ガラス基板の組成が、50～72重量%のSiO<sub>2</sub>、0～15重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6～24重量%のR<sub>2</sub>O、6～24重量%のR'Oからなる(R<sub>2</sub>Oは、Li、NaおよびKからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物、R'OはMg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を表す)請求項1、2、3または4記載のガラス物品。

【請求項6】アルカリ含有ガラス基板上に、パターンニングされたAg層が形成されてなるガラス物品の製造方法において、前記ガラス基板とAg層との間に、ZnOを含有する層を形成するガラス物品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガラス物品、特にプラズマディスプレイ用電極として有用なガラス物品とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラズマディスプレイ用のガラス基板としては、1.5～3.5mmの厚さの板状に形成されたソーダライムシリケートガラス、もしくは高歪点のガラスが用いられている。通常、基板ガラスは、大量生産に向き、平滑性に優れたフロート法によって成形される。フロートガラスは、成形過程で水素雰囲気になされるため、ガラス表面に数ミクロンの還元層が生成し、この層には溶融Sn由来のSn<sup>2+</sup>が存在することが一般に知られている。

【0003】一方、プラズマディスプレイ製造工程においては、一般に、ガラス基板表面に透明電極を介してAgがバス電極として塗布された後、550～600℃で20～60min保持するという熱処理が数回繰り返される。この熱処理工程において、Ag<sup>+</sup>イオンが透明電極を拡散してガラス表面に至り、ガラス中のNa<sup>+</sup>イオンとの間でイオン交換が生じる。

【0004】その結果、ガラス中にAg<sup>+</sup>イオンが侵入し、侵入したAg<sup>+</sup>イオンは還元層に存在するSn<sup>2+</sup>に

よって還元され、金属Agのコロイドを生成する。このAgコロイドによって、基板ガラスは黄色く着色し、画像表示の輝度やコントラストを向上する上で障害となる。また、パネル全体が黄色く着色して見えるため、商品価値を下げるという問題があった。

【0005】電極としてAgペーストが基板ガラスを着色してしまうという問題は、実公平6-34341号公報に記載されるように、自動車用のリアウインドガラスに設けられるデフロスター用のAg電極がガラス基板を着色する現象が知られており、対策として、Ag電極と基板との間に塗布される着色セラミック層中に金属粉である還元剤を入れ、Agペースト中のAgがイオン化することを防止してAgがセラミックス層中を拡散することを防止してガラス基板の着色を抑制する方法が知られている。しかしながら、このような方法は高精度の平滑性が要求されるプラズマディスプレイ用電極に使用するのには実用的ではない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、Agコロイドによる黄発色を低減でき、プラズマディスプレイ用電極として有用なガラス物品とその製造方法の提供を目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルカリ含有ガラス基板上に、パターンニングされたAg層が形成されてなるガラス物品において、前記ガラス基板とAg層との間に、ZnOを含有する層が形成されたガラス物品とその製造方法を提供する。

【0008】ガラス物品はプラズマディスプレイ用電極であることが好ましい。

【0009】本発明者らは、ガラス基板とAg層との間にZnOを含有する層（以下ZnO含有層という）を保護膜として形成した基板を用いることにより、Agコロイドによる黄発色を著しく低減できることを見出した。すなわち、ZnO含有層がAg<sup>+</sup>イオンの基板ガラス表面への拡散を抑制しうることを見出した。

【0010】基板ガラス上に、ZnO膜を介してAgを焼成してなるAg層を有し、プラズマディスプレイ製造工程後における基板の黄色度（膜コーティング面反対側からの観測）がC光源によるL<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup>表色系でのb<sup>\*</sup>で15以下であるプラズマディスプレイ（以下、PDPという）用電極を提供する。

【0011】図1にPDPの表示電極部の断面図を示す。カラーPDPのパネルは、図1に示される表示面側のガラス基板10と、図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板とがある。図示される表示面側のガラス基板にはX電極5、Y電極6の一对の平行する表示電極が多数対形成されている。各表示電極は、透明電極8とバス電極（金属電極）9から構成されている。この平行電極間に交流電圧を印加して面放電を行

う。表示電極上には誘電体層3と保護層(MgO)4が設けられる。一方、図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板1上には表示電極と直交する方向にアドレス電極を構成し、電極近傍に設けられた赤(R)緑(G)青(B)の蛍光体を画素として発色させる。バス電極9はAgペースト等のAgを主成分とする電極が用いられる。図1においては、ガラス基板10は、前面ガラス板1とZnO含有層2とで構成されている。

【0012】ガラス基板上に形成されたAgプリント等による電極や配線を裏側からみたときの目隠しや、縁取りのデザイン、等の目的で、黒色のセラミックスプリントの上にAgプリントを重ねて形成することが行われることがある。しかし、黒色のセラミックスプリントとAgプリントのインクの組合せや、工程設計の制約などにより最適な条件を選べない場合などに、黒色セラミックスプリントを通過してAgプリントからガラス基板中へAgが拡散して黄色い発色を引き起こして問題となることがある。かかる場合においても、ガラス基板上、あるいは黒色セラミックスプリントとAgプリントの間にZnO層を形成することにより、ガラス基板におけるAgコロイド発色の発生を有効に防止することができる。

【0013】ZnO含有層は、フロート法等で製造された前面ガラス板1上に、スパッタリング法により形成される。ZnO含有層は、前面ガラス板の表面上に直接形成されてもよいし、必要により他の層を介して形成されてもよい。

【0014】ZnO含有層の幾何学的厚みは、10～200nmであることが好ましい。

【0015】ZnO含有層は、スパッタリング法、真空蒸着法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、ゾル・ゲル法、CVD法などにより形成される。スパッタリング法による場合、金属Znを主成分とするターゲットを用いたAr/O<sub>2</sub>ガス雰囲気中での反応性直流(DC)スパッタリング法、または、ZnOを主成分とする酸化物ターゲットを用いたArガス雰囲気中でのDCスパッタリング法、により形成されることが好ましい。前記したスパッタリング法により形成されたZnO含有層は、Ag<sup>+</sup>イオンのガラス基板表面への拡散を抑制し、かつ、熱によるガラス中からのNa<sup>+</sup>イオンの拡散をバリアする。その結果、Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>イオン交換反応が効果的に抑制され、Agコロイド発色が低減する。

【0016】スパッタリング条件の一例としては、スパッタリングガスの圧力として3×10<sup>-3</sup>Torr、直径6インチのターゲットを用いた場合のスパッタ電力として800W、金属ターゲットを用いた場合の混合ガス組成としてArガス50%、酸素ガス50%などが挙げられる。

【0017】また、ゾル・ゲル法にてZnO含有層を成膜する場合、トルエンなどの非極性溶媒にオクチル酸Znを希釈した溶液中にガラス基板を浸漬し、引き上げた

後、350～550℃近傍で焼成して形成する。この場合、溶液中に金属アルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、アミンなどの金属有機物を共存させることにより、後述するようなAlなどの不純物が添加されたZnO層を形成することもできる。

【0018】ZnO含有層としては、添加物のない実質的に純粋なZnO層を用いることも可能であるが、また、膜の応力を調整したり結晶構造の微細化を行わせる目的で、不純物が添加されたZnO層(以下、ドー프트ZnO層という)を用いることも有効である。膜の応力の調整や結晶構造の微細化によって、アルカリ成分の拡散はより効果的に抑制されるため、さらに優れた発色防止効果が得られる。ドーフトZnO層としては、B、Al、Si、Ga、Sn、Ti、Cr、InおよびHfからなる群から選ばれる1種類の金属を含有するZnO層が好ましく用いられる。

【0019】ドーフトZnO層は、例えば、不純物として添加される金属とZnとからなる合金ターゲットを用いる、または、不純物として添加される金属とZnとの複合酸化物ターゲットを用いる、ことによりスパッタリング法により形成される。

【0020】前記の複合酸化物ターゲットを用いる場合は、ターゲットが導電性を有するので、直流スパッタリング法による成膜が可能になる。不純物の添加量としては、ZnO含有層中において、Zn原子と不純物の金属原子との合計に対する不純物金属原子の割合が、1～10原子%、特に2～6原子%であることが好ましい。

【0021】バス電極9であるAg層は、例えば、Ag粉末70～80wt%と、オイルおよび樹脂を混合したビヒクル27～18wt%からなる組成のAgペーストを所定の形状に塗布し、これを乾燥した後、例えば500～600℃で焼成することで透明電極8上に形成される。Agペースト中のフリットは少ない方が好ましく、また、Pd、Au、Ptなどの金属を含むことが好ましい。

【0022】透明電極8は、通常、ITO層やSnO<sub>2</sub>層が用いられ、スパッタリング法、CVD法、真空蒸着法、ゾル・ゲル法などにより40～500nm(幾何学的厚み)で形成される。

【0023】本発明においては、ZnO含有層およびAg層以外の他の層をさらに設けることができる。例えば、ガラス基板側から、1) ZnO/Ag/ZnOとして反射防止能も付加したり、2) ZnO/Ag/ZnO/金属窒化物膜(例えばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、あるいは金属窒化物膜(例えばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)/ZnO/Ag/ZnO/金属窒化物膜(例えばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)として耐熱性を高めたり、3) ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnOとして導電性、赤外光遮能を高めたりすることができる。また、前記の2)と3)とを組み合わせ、ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>や、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/

ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とすることもできる。本発明においてはAg層のパターニングが必要であることから、前記した積層膜を形成する場合は、Ag層のパターニングを行う工程を適宜組み入れる必要がある。

【0024】本発明のガラス物品、例えばPDP用電極は以下のようにして製造することができる。ソーダライムシリケートガラス上に、スパッタリング法でZnO含有層を保護層として形成し、次いで、ZnO含有層上にスパッタリング法でITO層を透明電極として形成する。次いで、ITO層上にAgペーストを用いてパターニングされたAg層を形成する。この場合、パターニングされたAg層は、1) Agペーストをパターン印刷する、あるいは2) Agペーストを全面ベタ印刷した後フォトリソでパターニングする、ことによって形成される。パターニングされたAg層を形成された後は500～600℃の温度で20～60分間焼成しAg層を焼きつける。次いで、Ag層上に誘電体層を全面ベタ印刷し500～600℃の温度で20～60分間焼成する。そして、誘電体層上にMgO層を真空蒸着法により形成し

【0025】

【実施例】

(例1) フロート法で成形されたソーダライムシリケートガラスからなる前面ガラス板1表面にスパッタ法に\*

\*より50nm(幾何学的厚み)のAl添加ZnO層(Alが3原子%)2を保護層として形成した。なお、Al添加ZnO層はAr/O<sub>2</sub>ガスをを用いDCモードで成膜した。次いで、Al添加ZnO層2上にスパッタリング法により200nm(幾何学的厚み)のITOからなる透明電極8を形成した。そして、透明電極8上にAgペーストを印刷し、580℃で1時間焼成し、その後、誘電体層を全面ベタ印刷、焼成、次いでMgO層を真空蒸着法で順次形成してPDP用電極を得た。表1に、ガラス板の種類(板組成)、保護膜の種類、保護膜の形成方法(保護膜成膜法)、保護膜の幾何学的厚み(膜厚)を示す。また、表1中のガラス基板の種類A、Bの組成は、表2に示す通りである。

【0026】(例2～12)表1に示す条件に変更した以外は例1と同様にしてPDP用電極を形成した。例4～12は比較例であり、例11、12はガラス基板に保護膜を形成しなかった例である。

【0027】例1～12で得られたPDP用電極の膜面の反対面から観察したガラス表面の色調(C光源によるL\* a\* b\* 表色系のb\* 値)を市販の測色計により測定した。結果を表1に示す。表1より、本発明のPDP用電極では、Agコロイド発色が著しく抑制され、b\* が小さくなることが確認された。

【0028】

【表1】

例	板組成	保護膜の種類	保護膜の成膜法	膜厚(nm)	b*
1	A	Al添加ZnO	スパッタリング	50	0.5
2	A	Al添加ZnO	スパッタリング	50	0.5
3	B	ZnO	スパッタリング	50	0.6
4	A	SiO <sub>2</sub>	スパッタリング	50	17.0
5	A	SnO <sub>2</sub>	スパッタリング	50	17.0
6	A	TiO <sub>2</sub>	スパッタリング	50	17.0
7	A	ZrO <sub>2</sub>	スパッタリング	50	17.0
8	A	ITO	スパッタリング	50	17.0
9	A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	スパッタリング	50	17.0
10	A	SiN <sub>x</sub>	スパッタリング	50	18.0
11	A	---	スパッタリング	50	17.0
12	B	---	スパッタリング	50	25.0

【0029】

【表2】

ガラス組成	A (wt %)	B (wt %)
SiO <sub>2</sub>	58	71.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	1.8
CaO	5	8.7
MgO	2	4.2
SrO	7	—
BaO	7.5	—
ZrO <sub>2</sub>	3	—
Na <sub>2</sub> O	4	1.3
K <sub>2</sub> O	6.5	0.7

【0030】

【発明の効果】本発明のガラス物品は、画素表示の輝度やコントラストが高くとれ、表示上で問題となる黄発色\*

\*が少ないことからPDP用電極として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】PDPの表示電極部の断面図。

【符号の説明】

1：前面ガラス板

2：金属酸化膜

3：誘電体層

4：保護層

10 5：X電極

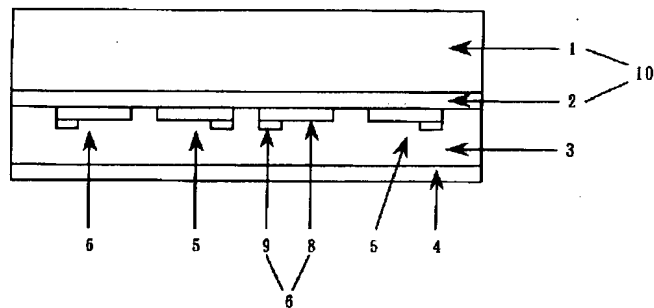
6：Yn電極

8：透明電極

9：バス電極（金属電極）

10：ガラス基板

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 J 9/02

11/02

17/04

識別記号

F I

H 0 1 J 9/02

11/02

17/04

F

B